



AUSGEGEBEN AM
23. AUGUST 1956

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 947 702

KLASSE 12i GRUPPE 101

INTERNAT. KLASSE C 01b ———

M 23800 IVa/12i

Dr. Vollprecht Stein, Frankfurt/M., und Rudolf Joppen, Frankfurt/M.
sind als Erfinder genannt worden

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt/M.

Verfahren zur Herstellung borhaltiger Metallhydride

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 16. Juli 1954 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 23. Februar 1956

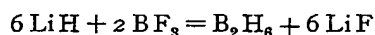
Patenterteilung bekanntgemacht am 2. August 1956

Einige Alkaliborhydride sind seit mehreren Jahren als selektive Hydrierungsmittel in der organischen Chemie bekannt, und ihre Anwendung ist zu diesem Zweck in mehreren Veröffentlichungen beschrieben worden. Einer allgemeineren Anwendung des vorzugsweise interessanten Lithiumborhydrids stand bisher die Schwierigkeit seiner Reindarstellung und der damit verbundene, verhältnismäßig hohe Preis entgegen.

10 Es sind daher mehrere Verfahren zur Darstellung von z. B. Lithium- oder Natriumborhydrid bekanntgeworden, die, entweder von Alkalihydrid

und Borhalogenid, insbesondere Borfluorid oder -chlorid ausgehend und in einstufigen Verfahren mit oder ohne Anwendung von Druck oder in einem 15 zweiphasigen Verfahren mit Anwendung von Druck Alkaliborhydrid liefern oder die über organische Borverbindungen als Zwischenprodukte gleichfalls zum Alkaliborhydrid führen. Allen diesen Verfahren haften jedoch erhebliche Mängel 20 an, wie z. B. die Notwendigkeit der Verwendung teurer und komplizierter Apparaturen oder undurchsichtige Reaktionsführungen, die zumeist sehr geringe Ausbeuten zur Folge haben.

Ein neuerer Vorschlag geht dahin, im Falle von Lithiumborhydrid die Reaktion zwischen Alkali-
hydrid und Borfluorid zweistufig zu führen, wobei
bei Herstellung von Lithiumborhydrid in erster
5 Stufe nach der Gleichung



Diboran gebildet wird, das mit einem vorzugs-
weise vierfachen Überschuß an Lithiumhydrid in
10 zweiter Stufe unter Lithiumborhydridbildung nach
der Gleichung



reagiert. Das überschüssige Lithiumhydrid wird
zusammen mit dem Katalysator in die erste Stufe
zurückgeführt.

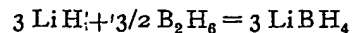
Allen diesen Verfahren haften Nachteile an, wie
z. B. zu geringe Ausbeute, undurchsichtiger Reak-
tionsverlauf, Auftreten von Störreaktionen, Not-
wendigkeit teurerer Katalysatoren, Anwendung von
20 erhöhtem Druck und entsprechenden kostspieligen
Apparaturen, Filtration größerer Mengen von
höchst luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Sub-
stanzen oder ungleichmäßige Umsetzungsgeschwin-
digkeit, die z. B. zu Diboranverlusten führen kann.

Es wurde nun gefunden, daß alle diese Nachteile
vermieden werden können, wenn man das Metall-
borhydrid aus Metallhydrid und Diboran herstellt
und dabei das Diboran aus Metallborhydrid und
30 Borhalogenid gewinnt und hierfür laufend einen
Teil des gebildeten Metallborhydrids verwendet.
Obgleich es ein Umweg zu sein scheint, das gebil-
dete Metallborhydrid für die Diboranherstellung
einzusetzen und nicht das Diboran aus Metall-
hydrid und Borhalogenid darzustellen, hat es sich
35 erwiesen, daß man wesentlich gleichmäßigeren
Reaktionsverlauf, bessere Ausbeute und größere
Reinheit des Metallborhydrids erhält und daß die
Reaktion besser beherrscht wird.

Das Verfahren sei für die Herstellung von z. B.
Lithiumborhydrid an dem in der Abbildung dar-
gestellten Schema näher erläutert. Zur Durchfüh-
rung des Verfahrens wird eine Folge von gleich-
artig ausgebildeten Reaktionsgefäßen benutzt, von
45 denen jedes mit Rührer, Gaseinleitungsrohr, Zu-
laufmöglichkeit für Bortrihalogenid, Rückfluß-
kühler sowie gegebenenfalls Kühl- und Heizvor-
richtung und Einleitungsvorrichtung für ein Spül-
gas versehen ist. Diese Gefäße sind so hinterein-
andergeschaltet, daß jeweils in einem Gefäß aus
50 Alkaliborhydridlösung und Bortrihalogenid Di-
boran entwickelt und über den Rückflußkühler in
das nächste Gefäß eingeleitet werden kann.

Die Arbeitsweise geht aus der schematischen
55 Abb. 1 hervor. Zur Einleitung der Reaktion wird
zunächst in dem Gefäß I aus einer Lithiumbor-
hydridlösung in Äther durch Umsetzung mit Bor-
trihalogenid Diboran entwickelt und dieses in das
Gefäß II eingeleitet. Dieses enthält eine ätherische
60 Suspension von Lithiumhydrid und ist über einen
Rückflußkühler mit dem Gaseinleitungsrohr des
Gefäßes III verbunden. In den Gefäßen III bis V
befinden sich beispielsweise je 3 Mole Lithium-

hydrid. Das im Gefäß I entwickelte Diboran ge-
nügt, um das Lithiumhydrid des Gefäßes II zu
Lithiumborhydrid zu binden. Da mit so viel Bor-
trihalogenid gearbeitet wird, daß $\frac{1}{3}$ mehr Diboran
gebildet wird, als im Gefäß II für die Lithium-
borhydridherstellung nach der Gleichung



verbraucht wird, wird das übrige Diboran in das
Gefäß III weitergeleitet und bildet mit $\frac{1}{3}$ des darin
vorgelegten Alkalihydrids Alkaliborhydrid.

Nun wird in das Gefäß II so viel Borhalogenid
eingeleitet, daß wieder aus der Gesamtmenge des
Lithiumborhydrids $2 \text{ B}_2\text{H}_6$ gebildet werden. Von
diesen wird im Gefäß III nur die Hälfte für die
restliche Umsetzung des Lithiumhydrids verwandt,
und die übrige Hälfte setzt $\frac{2}{3}$ des Lithiumhydrids
des Gefäßes IV um. Nun wird im Gefäß III das
gesamte Lithiumborhydrid mit Borhalogenid zu
Diboran umgesetzt, und dieses Diboran genügt, um
das letzte Drittel des Lithiumhydrids im Gefäß IV
und das gesamte Lithiumhydrid im Gefäß V in
85 Lithiumborhydrid umzusetzen.

Durch diese drei Reaktionsfolgen ist also bei
praktisch vollständigem Umsatz $\frac{1}{4}$ des eingesetzten
Lithiumhydrids in Form von Lithiumborhydrid
gewonnen worden und das für die nächstfolgende
90 Reaktion benötigte Lithiumborhydrid zur Diboran-
herstellung wiedergewonnen worden.

Die am Beispiel der Herstellung von Lithium-
borhydrid geschilderte Arbeitsweise kann auch zur
Herstellung anderer borhaltiger Hydride solcher
95 Metalle verwendet werden, die salzartige Hydride
bilden, wie beispielsweise andere Alkaliborhydride,
Erdalkaliborhydride, wie z. B. Kalziumborhydrid
oder auch Zinkborhydrid, wobei von dem ent-
sprechenden Metallhydrid und einem Borhalogenid
100 ausgegangen wird.

Bei einer solchen erfindungsgemäßen Verfahrens-
weise kann zwar nur $\frac{1}{4}$ des entstehenden Metall-
borhydrids als Produktion abgezogen werden, aber
diese Art der Aufteilung der Reaktion erlaubt es,
105 ohne Katalysator und damit ohne Verunreinigung
der Reaktionsprodukte und ohne Diboranverluste
zu arbeiten. Gleichzeitig erreicht man, daß die Um-
setzung mit gleichbleibender Geschwindigkeit nach
klar übersehbaren Reaktionsmechanismen verläuft.
110 Während die Diboranherstellung aus Metallhydrid
und Bortrihalogenid zunächst mit anfänglich kaum
wahrnehmbarer und gegen Ende mit sehr großer
Geschwindigkeit verläuft, erfolgt die Entwicklung
aus Metallborhydrid und Bortrihalogenid absolut
115 gleichmäßig und kontrollierbar. Außerdem treten
bei der Herstellung von Diboran aus Metallhydrid
und Borhalogenid sehr viele Nebenreaktionen auf,
die den Reaktionsgang unübersichtlich gestalten
und durch Störreaktionen die Diboranausbeute
120 stark vermindern können. In unkontrollierbarer
Weise werden hierbei teilhalogenierte Borwasser-
stoffverbindungen gebildet, von denen einige aus-
gesprochen reaktionshemmend wirken. Solche
störende Reaktionen werden vermieden, wenn man
125 für die Gewinnung von Diboran von Metallbor-

hydrid selbst ausgeht und einen Teil der Produktion hierfür verwendet. Zum Anlauf der erfindungsgemäßen Verfahrensweise kann man für die Diboranherstellung im Reaktionsgefäß I von

- 5 Metallhydrid und Borhalogenid ausgehen und nach einer bekannten Weise einmalig Diboran entwickeln.
- Es ist auch möglich, neben dem aus Metallborhydrid entwickelten Diboran von Zeit zu Zeit oder
- 10 laufend Diboran aus anderen Quellen mitzuverwenden, beispielsweise ein Diboran, das direkt aus Metallhydrid und Borhalogenid, beispielsweise Lithiumhydrid und Borfluorid, gewonnen ist. Dies empfiehlt sich insbesondere, wenn nicht die theo-
- 15 retisch zu erwartende Menge Metallborhydrid erhalten wird.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann im halbkontinuierlichen Kreislauf geführt werden. Zu diesem Zweck werden beispielsweise 8 Reaktionseinheiten kreisförmig hintereinandergeschaltet, wie dies in Abb. II schematisch dargestellt ist. Be-
- 20 spielsweise wird dann in der Einheit 1 zunächst Diboran eingeleitet und in den Einheiten 3 und 4 Alkaliborhydrid gewonnen. Es wird dann mit dem
- 25 aus Einheit 4 entwickelten Diboran in den Einheiten 5 bis 8 gearbeitet und in 7 und 8 Alkaliborhydrid gewonnen. Das Alkaliborhydrid beispielsweise der Einheiten 3 und 7 kann als Produktion entnommen werden, während das Alkali-

borhydrid der Einheit 8 zur Diboranentwicklung verwendet und in der Einheit 1 eingesetzt wird. 30

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von borhaltigen Hydriden solcher Metalle, die salzartige 35 Hydride bilden, wie beispielsweise Alkaliborhydriden, insbesondere Lithiumborhydrid, aus Metallhydrid und Bortrihalogenid, insbesondere Bortrifluorid, dadurch gekennzeichnet, daß das für die Metallhydridumsetzung benötigte Di-

40 boran aus einem Teil der Produktion des Metallborhydrids mit Bortrihalogenid gewonnen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem geschlossenen Ring 45 von Reaktionseinheiten Metallborhydrid gebildet und Diboran entwickelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß $\frac{3}{4}$ des theoretisch entstehenden Metallborhydrids zur Diboran- 50 entwicklung in den Verfahrensgang genommen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Diboran aus anderer Quelle 55 zusätzlich mitverwendet wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Französische Patentschrift Nr. 1 050 138.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

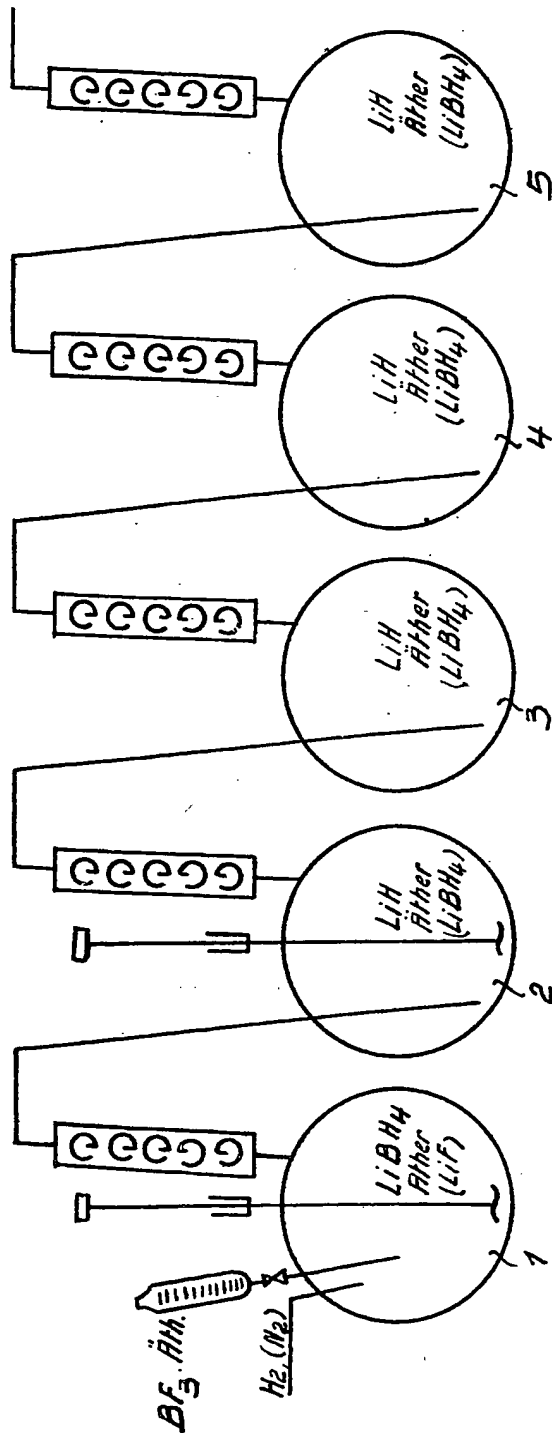


Abb. 1

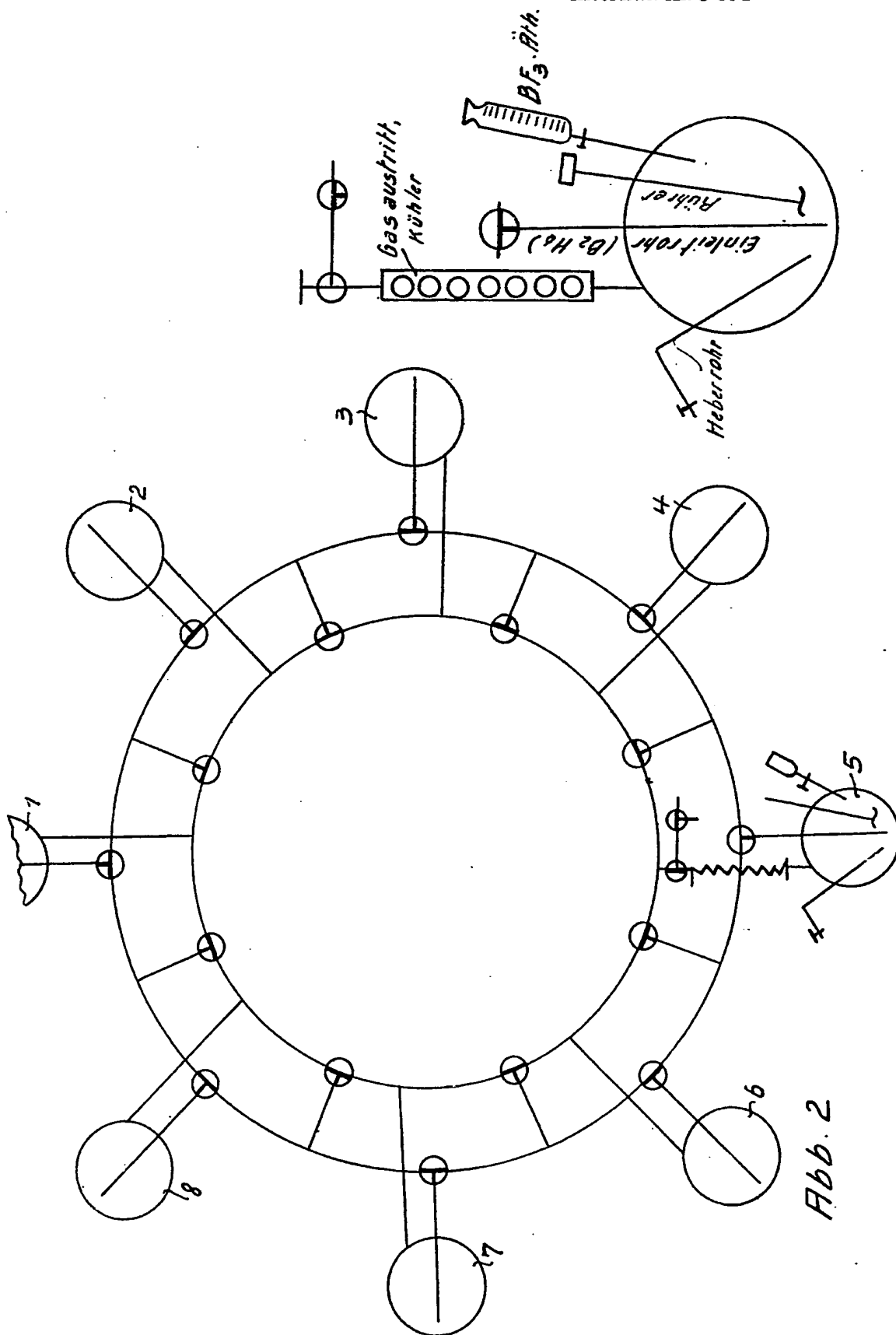


Abb. 2